

NANOMETER METAL OR NANOMETER ALLOY/CARBON COMPOSITE MATERIAL PRODUCING METHOD THEREOF AND THE APPLICATION THEREOF IN A SECONDARY LITHIUM BATTERY

Patent number: WO0227822
Publication date: 2002-04-04
Inventor: LI HONG (CN); SHI LIHONG (CN); WANG QING (CN); HUANG XUEJIE (CN); CHEN LIQUAN (CN)
Applicant: CHINESE ACAD PHYSICS INST (CN); LI HONG (CN); SHI LIHONG (CN); WANG QING (CN); HUANG XUEJIE (CN); CHEN LIQUAN (CN)
Classification:
- **International:** H01M4/36; H01M10/40
- **European:** B22F1/00A2B4; B22F1/00B4; H01M4/38; H01M10/40L2
Application number: WO2001CN00918 20010606
Priority number(s): CN20000107986 20000606

Cited documents:

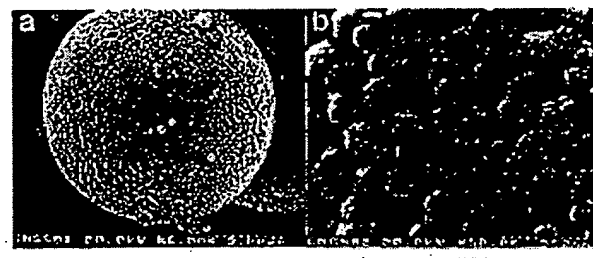
JP1132943
US5908719
JP1024167

BEST AVAILABLE COPY

Report a data error here

Abstract of WO0227822

The invention relates to a nanometer metal or nanometer alloy/carbon composite material, producing method thereof and the application thereof in a secondary lithium battery. The composite material is manufactured by a co-reducing method in an organic solvent system. The nanometer metal or nanometer alloy particles are deposited onto the outer surface and inner surface of the carbon particles having pore structure. A mean particle size of the nanometer metal or nanometer alloy particles is 1-250 nm, a mean particle size of the carbon particles is 1-50 nm and a weight percent of the nanometer metal or nanometer alloy particle to the carbon particle is 10 %-70 %. The secondary lithium battery which uses the composite material as a negative active material has high reversible capacity, excellent cycle characteristics, reliable safety and resistance to high current charge-discharge.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/38

H01M 10/36 H01M 10/40



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00107986.7

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1151570C

[22] 申请日 2000.6.6 [21] 申请号 00107986.7

[71] 专利权人 中国科学院物理研究所

地址 100080 北京市 603 信箱

[72] 发明人 李泓 师丽红 黄学杰 陈立泉

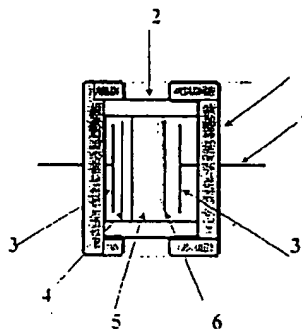
审查员 庞东成

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 5 页

[54] 发明名称 一种以表面沉积纳米合金的碳材料
为负极的二次锂电池

[57] 摘要

本发明属于室温二次锂电池的技术领域。本发明提供一种二次锂电池，由正极、负极、有机电解质溶液或聚合物电解质等组成，其中的负极由以表面沉积纳米合金的碳材料做成，此复合材料中的碳材料作刚性骨架，纳米合金分散钉扎在碳材料表面。本发明的二次锂电池具有容量高、循环性好、安全可靠、耐大电流充放、对环境友好等优点。本发明的二次锂电池适用于移动电话、笔记本电脑等多种场合。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

1、一种以表面沉积纳米金属或合金的碳材料为负极的二次锂电池，包括负极，含锂的过渡金属氧化物正极，有机电解质溶液或聚合物电解质，正极与负极之间由浸泡了有机电解质溶液的隔膜或者聚合物电解质隔开，正极和负极的一端分别在集流体上焊上引线与相互绝缘的电池壳两端相连，其特征在于：所用的负极为表面沉积纳米金属或合金的碳材料做成；

其中碳材料为核心骨架，其平均颗粒尺寸为 $25\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ；

纳米金属或合金主要分布在碳材料的表面，其平均粒度为 5nm 到 200nm ；

纳米金属或合金与碳材料的重量百分比从 10% 到 70%；

所述的表面沉积纳米金属或合金为单质金属或合金，单质金属包括 Sb, Sn, In, Zn, Bi；合金的成份中，至少含有 Sb, Sn, In, Zn, Bi 五种元素的一种，且 Sb, Sn, In, Zn, Bi 五种元素在合金中所占的摩尔数之和不低于 50%。

2、按权利要求 1 所述的以表面沉积纳米金属或合金的碳材料为负极的二次锂电池，其特征在于：所述的碳材料为中间相碳小球，焦炭，天然石墨，人造石墨，热解碳或碳纤维。

3、按权利要求 1 所述的以表面沉积纳米金属或合金的碳材料为负极的二次锂电池，其特征在于：还可以在其中的纳米金属或合金中加入少量氧，但氧元素与其它所有金属元素摩尔数之和的比不高于 10%。

4、按权利要求 1 所述的以表面沉积纳米金属或合金的碳材料为负极的二次锂电池，其特征在于：其中不在碳颗粒表面的游离的纳米金属或合金占纳米金属或合金总质量的比例不高于 50%。

一种以表面沉积纳米合金的碳材料为负极的二次锂电池

技术领域

本发明属于高能电池技术领域，特别是室温二次锂电池的技术领域。

背景技术

在二次锂电池的负极活性材料中，金属锂的理论比容量是3830mAh/g,因此以金属锂作为负极活性材料的二次锂电池能量密度最高。但是金属锂负极在充放电过程中出现枝晶生长，使电池内部短路，导致电池燃烧甚至爆炸。为了改善其安全性，在七十年代初到八十年代末，锂铝、锂硅、锂铅、锂锡、锂镉等锂合金曾取代金属锂作负极活性材料，这虽然在一定程度上避免了枝晶生长问题，但这些合金在反复充放电过程中会由于体积膨胀和收缩而逐渐粉化，即维度不稳定。造成合金微粒与集流体之间以及合金微粒之间的电接触变差，导致电池性能变坏甚至失效，如参考文献[1]:阿波拉罕姆，电化学通信，138卷，1233页，1993 (K. M. Abraham, *Electrochemica. Acta*, Vol.138, 1233(1993))中所叙述。

在1980年，阿曼德提出二次锂电池可以采用“摇椅式”电池体系(后来又被称为“锂离子”电池)，即正负极活性材料均采用嵌入化合物(intercalation compounds),这类化合物能够可逆的储存和交换锂离子，从而避免使用金属锂或锂合金。初期采用 LiWO_2 和 $\text{Li}_4\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等嵌入化合物作为负极活性材料，但其能量密度太低。经过十年的努力，在1989年3月，日本SONY公司申请了采用碳作负极活性材料， LiCoO_2 作正极活性材料的二次锂电池专利，并且在1992年首先将其商品化，如文献[2]斯库鲁撒帝，电化学会志，139卷，2776页，1992年 (Bruno Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, Vol.139, 2776(1992))。

从此，二次锂电池开始迅速发展。石油焦，碳纤维，热解碳，天然石墨，人造石墨等多种形式的碳材料被广泛选作二次锂电池的负极活性材料。

但是石墨类碳材料作为负极活性材料其比容量低于372mAh/g,仍然不能满足人们对高能量密度二次电池的进一步追求。

最近，我们实验室和其他一些研究小组提出采用超细的活性/非活性复合合金体系作为负极活性材料。超细合金每个颗粒在充放电过程

中的绝对体积变化较小,复合材料特殊的微结构有助于减轻体积变化。因此与较大尺寸的合金材料相比,其循环性有明显改善。如文献:

- [3] 杨军, 温特, 贝森哈德, 固体离子学, 90卷, 281页, 1996年
(J. Yang, M. Winter, J. O. Besenhard, *Solid State Ionics*, 90, 281(1996))
- [4] 毛欧, 敦莱普, 科特尼, 邓恩, 电化学会志, 145卷, 4195页, 1998年 (O. Mao, R. A. Dunlap, I. A. Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 4195(1998))
- [5] 李泓, 黄学杰, 陈立泉, 梁永, 吴振刚, 电化学会志快报, 2卷, 547页, 1999年 (H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, Z. G. Wu, Y. Liang, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 2, 547(1999))
- [6] 李泓, 黄学杰, 陈立泉, 一种以纳米相金属材料为阳极活性材料的二次锂电池, CN 97112460.4
- [7] 李泓, 黄学杰, 陈立泉, 一种二次锂电池, CN 98117759.X

但进一步的研究表明, 由于超细合金负极材料具有较大的表面能, 在充放电过程中会逐渐团聚, 形成尺寸达微米级的颗粒, 导致其长期循环性变差, 动力学优势丧失, 如参考文献[8] 李泓, 黄学杰, 陈立泉, 固体离子学, 2000年, 出版中 (H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, *Solid State Ionics*, 2000, in press) 所述。

发明内容

本发明的目的在于提供一种以表面沉积纳米合金的碳材料作为负极的二次锂电池。在这种复合材料中, 碳材料提供了刚性骨架, 在充放电过程中不会团聚。同时纳米合金分散钉扎在碳材料表面, 彼此无法接触, 具有这种特殊结构的电极材料在充放电过程中可以有效地减轻纳米合金的团聚。由于碳材料及纳米合金材料均为活性材料, 这种复合材料具有很高的充放电容量, 同时又具有好的循环特性和安全性。而且这种复合材料在动力学上也具有明显的优势。采用上述负极的二次锂电池具有容量很高, 循环性好, 安全可靠, 耐大电流充放, 电极材料廉价, 容易制备且对环境友好等显著优点。

本发明的二次锂电池的主要构成包括表面沉积纳米合金的碳负极, 含锂的过渡金属氧化物正极, 有机电解质溶液或聚合物电解质。其中, 正极与负极之间由浸泡了有机电解质溶液的隔膜或者聚合物电解质隔开, 正极和负极的一端分别在集流体上焊上引线与相互绝缘的电池壳两端相连。

本发明中的表面沉积纳米合金的碳负极具有如下特点。碳材料作为核心骨架结构,其平均颗粒尺寸为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ 。纳米尺寸的合金分布在碳材料的表面,其平均粒度为 5nm 到 200nm 。纳米合金与碳材料的重量百分比从10%到70%。其中碳材料指能可逆嵌入和脱出锂的碳,主要包括中间相碳小球,焦炭,天然石墨,人造石墨,热解碳及碳纤维以及具有电化学容量的其它碳材料等。

本发明中的表面沉积纳米合金的碳材料中,表面沉积的纳米合金可以是能与锂形成合金的单质金属也可以是能与锂反应的合金或多相混合的合金。单质包括Sb, Sn, In, Zn, Bi。在合金或多相混合的合金成份中,至少含有Sb, Sn, In, Zn, Bi五种元素的一种。由于在合金中加入其它元素后Sb, Sn, In, Zn, Bi仍然可以与锂可逆的反应,因此允许在合金或多相混合的合金中加入周期表中的其余金属元素,但Sb, Sn, In, Zn, Bi五种元素在合金中所占的摩尔数之和不低于50%。由于纳米金属或合金比较活泼,在制备过程中其表面不可避免地会发生氧化,因此在所述的纳米合金中,允许少量氧的存在,但O元素与其它所有金属元素摩尔数之和的比不高于10%。例如金属Sb, SnSb合金, $\text{Sn}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$ [其实际组成可能为 $\text{Sn}_{0.76}$ 与 $(\text{SnSb})_{0.12}$ 的两相混合,也可能为 $\text{Sn}_{0.88}$, $\text{Sb}_{0.12}$ 的两相混合], $\text{Sn}_{0.41}\text{Sb}_{0.16}\text{Cu}_{0.4}$, $\text{Sn}_{0.4}\text{Zn}_{0.55}\text{O}_{0.05}$ 皆符合上述要求。而表达式如 $\text{Sn}_{0.35}\text{Cu}_{0.65}$, $\text{Sn}_{0.15}\text{Sb}_{0.15}\text{Ni}_{0.55}\text{O}_{0.15}$ 则超出了本专利申请的定义。

本发明中所说的表面沉积纳米合金的碳负极,表面沉积的含义指纳米合金的颗粒基本分散在碳颗粒的表面。不在碳颗粒表面的游离的纳米合金占纳米合金总质量的比例不高于50%。

本发明中的负极制备方法为:将表面沉积纳米合金的碳材料与导电添加剂混合均匀,再与粘合剂在常温常压下均匀混合制成复合材料浆液。其中,导电添加剂指锂离子电池中常用的增加活性物质电导率的物质,如碳黑,乙炔黑,石墨粉,金属粉,金属丝等。其与活性物质的重量百分比为0%到15%。粘合剂包括溶液或乳浊液。例如,将聚四氟乙烯与水混合形成的乳浊液,将聚偏氟乙烯溶于环己烷形成的溶液。将前述的复合材料浆液均匀的涂敷在作为集流体的各种导电的箔,网,多孔体,纤维体材料,如铜箔,镍网,泡沫镍,碳毡等载体上。所得薄膜厚度约为 $20\text{--}150\mu\text{m}$,然后将薄膜在 100°C – 150°C 下烘干,在压力为 $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ 下压紧,继续在 100°C – 150°C 烘12小时,按所制备的电池规格裁剪成各种形状即为负极。

本发明的二次锂电池的正极活性材料为已知的用于二次锂电池正极的材料,即能可逆地嵌入和脱出锂的含锂的过渡金属氧化物,典型的

如锂钴氧化物, 锂镍氧化物, 锂锰氧化物等。

本发明的二次锂电池的有机电解质溶液为二次锂电池通用的电解液, 可以由一种有机溶剂或几种有机溶剂组成的混合溶剂添加一种或几种可溶锂盐组成。典型的有机溶剂例如乙烯碳酸酯, 丙烯碳酸酯, 二乙基碳酸酯, 二甲基碳酸酯, 乙基甲基碳酸酯, 二甲氧基乙烷等, 典型的可溶锂盐如高氯酸锂, 四氟硼酸锂, 六氟磷酸锂, 三氟甲基磺酸锂, 六氟磷酸锂等。典型的体系如1摩尔六氟磷酸锂溶于体积比为1:1的乙烯碳酸酯和二乙基碳酸酯中, 1摩尔六氟磷酸锂溶于体积比为3:7的乙烯碳酸酯和二甲基碳酸酯的中等。本发明的聚合物电解质为二次锂电池通用的聚合物电解质, 如含有高氯酸锂, 四氟硼酸锂, 六氟磷酸锂, 三氟甲基磺酸锂, 六氟磷酸锂等锂盐的聚乙烯氧烷PEO(poly-ethylene oxide), 聚丙烯氧烷PPO(poly-propylene oxide), 聚丙烯腈PAN(poly-acrylonitrile), PMMA(poly-methyl methacrylate), 聚氯乙烯PVC(poly-vinyl chloride), 聚偏氟乙烯PVDF(poly-vinylidene fluoride)等。

本发明的二次锂电池的隔膜为二次锂电池通用的隔膜, 如多孔聚丙烯隔膜, 多孔聚乙烯隔膜等。

本发明的二次锂电池具有很高的可逆容量, 循环性好, 安全可靠, 耐大电流充放, 电极材料低廉, 容易制备, 且对环境友好。本发明的二次锂电池适用于多种场合, 例如移动电话, 笔记本电脑, 便携式录像机, 电子玩具等需要可移动电源的场合, 特别是适用于需要较高能量密度和较大功率密度的场合, 如无绳电动工具, 电动汽车或混合动力车等领域。

本发明还提供了表面沉积纳米合金的碳材料的制备方法, 下面结合图表及典型实施例对本发明作进一步叙述。

附图说明

图1是本发明扣式实验电池的其它材料, 结构示意图。

图2是本发明实施例2中表面沉积了纳米SnSb合金的中间相碳小球(MCMB28)的X射线衍射花样图。

图3是本发明实施例2中表面沉积纳米SnSb合金的MCMB28的扫描电镜照片。

图4为本发明实施例2中以表面沉积纳米SnSb合金的MCMB28作为工作电极活性材料的模拟电池充放电曲线。

图5 为本发明实施例9中以表面沉积纳米SnSb合金的针状焦作为工作电极活性材料的模拟电池的充放电曲线。

表1 是本发明实施例1-21及比较实施例的实验电池的充放电数据

表。

其中：1、不锈钢密封螺帽，2、聚四氟乙烯螺母，3、不锈钢弹簧片，4、以表面沉积纳米合金的碳材料为活性材料的工作电极，5、多孔聚丙烯隔膜Celgard® 2300(经电解液浸泡)，6、金属锂片对电极，7、为测量导线。

具体实施方式

实施例1

为了研究本发明的表面沉积纳米合金的碳材料作为二次锂电池负极活性材料的电化学性能,采用一个实验电池来进行研究。实验电池结构如图1所示。其中1为不锈钢密封螺帽,2为聚四氟乙烯螺母,3为不锈钢弹簧片,4为以表面沉积纳米金属或合金的碳材料为活性材料的工作电极,5为多孔聚丙烯隔膜Celgard® 2300(经电解液浸泡),6为金属锂片对电极,7为测量导线。电解液为1摩尔六氟磷酸锂(LiPF_6)溶于乙烯碳酸酯(EC)和二乙碳酸酯(DEC)的混合溶剂中(体积比为1:1)。

本实施例中工作电极的活性材料的制备方法描述如下:将 SbCl_3 和 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按1:1的摩尔比混合后溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。然后将平均粒度为 $10\mu\text{m}$ 的MCMB2800(中间相碳小球,2800°C石墨化),按重量百分比为9.2:1(碳:合金)加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中,并同时高速搅拌。反应温度控制在20°C。最后,黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗,真空干燥后即得到表面沉积纳米SnSb合金的碳复合材料样品,干燥后纳米合金占复合材料的重量百分比为10%。扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为60nm,游离的SnSb合金占全部合金的比例低于5%。所得产物经元素分析含氧量低于4%。

以表面沉积纳米SnSb合金的碳复合材料为活性材料的工作电极制备方法描述如下:将上述复合碳粉,作为导电添加剂的碳黑与作为粘结剂的聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于作为集流体的铜箔衬底上,所得薄膜厚度约 $100\mu\text{m}$ 。将得到的薄膜在150°C下烘干后,在 $20\text{Kg}/\text{cm}^2$ 下压紧,继续在150°C下烘干12小时。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯的重量百分比为90:5:5,然后将薄膜裁剪为面积为 1cm^2 的圆形薄片作为表面沉积纳米SnSb合金的复合碳负极,编号为CNMA1。

将厚0.4mm,面积为 1cm^2 的金属锂片作为正极。

将图1中的所有电池材料,除电解液外,干燥后在充氩手套箱中按图1所示组装成实验电池。

实验电池由受计算机控制的自动充放电仪进行充放电循环测试。电流密度为 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 充电截止电压为 2.0V , 放电截止电压为 0.05V 。充放电数据列于表1中。表1中可逆容量值是基于负极活性物质计算所得, 即第二周放电容量除以负极活性物质的质量。循环性参数中第一个数表示第一周的充放电效率, 即第一周的充电容量除以第一周放电容量。第二个数表示循环性, 即第十周的充电容量除以第一周充电容量。

实施例2

按实施例1所述的合成方法, 制备出纳米合金占复合材料的重量百分比为30%的碳复合材料, 扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为 80nm , 游离的SnSb合金占全部合金的比例低于15%。所得产物经元素分析含氧量低于2%。该复合材料的X射线衍射花样图见图2, 其扫描电镜照片见图3。其结构和形貌具有此类碳/纳米合金的典型特征。

将本例中的复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 $100\mu\text{m}$ 。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯的重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA2。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中, 其充放电曲线见图4。此充放电曲线为典型的表面沉积纳米SnSb合金的石墨类碳的充放电曲线。

实施例3

按照实施例1所述的合成方法, 控制反应温度为 130°C , 制备出纳米合金占复合材料的重量百分比为70%的碳复合材料, 其中扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为 200nm , 游离的SnSb合金占全部合金的比例低于10%。所得产物经元素分析含氧量低于1%。

将本例中的复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 $100\mu\text{m}$ 。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯的重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA3。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例4

按照类似于实施例1所述的合成方法, 将 SbCl_3 和 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按1:1的摩尔比混合后溶于丙三醇中形成 0.05M 的溶液。然后将平均粒度为 $1\mu\text{m}$ 的MCMB2800 (中间相碳小球, 2800°C 石墨化), 按重量百分比为9.2:

1(碳:合金)加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中,并同时高速搅拌。反应温度控制在0-3℃。最后,黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗,真空干燥后即得到表面沉积纳米SnSb合金的碳复合材料样品,干燥后纳米合金占复合材料的重量百分比为10%,扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为5nm,游离的SnSb合金占全部合金的比例低于5%。所得产物经元素分析含氧量低于10%。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100μm。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯的重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA4。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

实施例5

按照实施例1所述的合成方法,制备出纳米合金占复合材料的重量百分比为40%的复合碳材料,扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为100nm,游离的SnSb合金占全部合金的比例低于10%。所得产物经元素分析含氧量低于2%。将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100μm。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯的重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA5。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

实施例6

按照实施例1所述的合成方法,制备出纳米合金占复合材料的重量百分比为35%的复合碳材料,扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为10nm,游离的SnSb合金占全部合金的比例低于10%。所得产物经元素分析含氧量低于5%。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100μm。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯的重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA6。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

实施例7

类似于实施例1所述的合成方法,只是将其中的MCMB2800换成GPCF28(2800°C石墨化沥青基碳纤维,平均直径为10 μ m,长60-300 μ m,平均100 μ m),得到纳米合金占复合材料的重量百分比为30%的复合碳材料,扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为60nm,游离的SnSb合金占全部合金的比例低于25%。所得产物经元素分析含氧量低于2%。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μ m。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA7。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

实施例8

类似于实施例1所述的合成方法,只是将其中的MCMB2800换成NG911(天然石墨,平均粒度为38 μ m),得到纳米合金占复合材料的重量百分比为40%的复合碳材料。扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为100nm,游离的SnSb合金占全部合金的比例低于50%。所得产物经元素分析含氧量低于1%。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μ m。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA8。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

实施例9

类似于实施例1所述的合成方法,只是将其中的MCMB2800换成Coke 1200(1200°C处理沥青焦炭,平均粒度为60 μ m),得到纳米合金占复合材料的重量百分比为35%的复合碳材料,扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为90nm,游离的SnSb合金占全部合金的比例低于10%。所得产物经元素分析含氧量低于1%。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μ m。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA9。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电电

线见图5, 为典型的石墨化程度较低的碳表面沉积SnSb合金的充放电曲线。充放电数据列于表1中。

实施例10

类似于实施例1所述的合成方法, 只是将其中的MCMB2800换成PS 900 (900°C, Ar气氛热解蔗糖, 平均粒度为10 μ m), 纳米合金占复合材料的重量百分比为40%的复合碳材料, 扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为60nm, 游离的SnSb合金占全部合金的比例低于15%。所得产物经元素分析含氧量低于2%。

将本例中的复合碳材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约100 μ m。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA10。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例11

类似于实施例1所述的合成方法, 只是将其中的MCMB2800换成PCG28(人造包敷石墨, 平均粒度为10 μ m), 得到纳米合金占复合材料的重量百分比为30%的复合碳材料, 扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为50nm, 游离的SnSb合金占全部合金的比例低于10%。所得产物经元素分析含氧量低于3%。

将本例中的复合碳材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约100 μ m。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA11。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例12

工作电极活性材料的制备方法描述如下: 将SbCl₃溶于丙三醇中形成0.5M的溶液, 然后将平均粒度为10 μ m的MCMB2800(中间相碳小球, 2800°C石墨化)加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中, 并同时高速搅拌。反应温度控制在0-3°C。最后, 黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗, 真空干燥后即得到表面沉积纳米Sb金属的碳复合材料样品, 干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为30%, 扫描电镜观测Sb的平均粒度为80nm, 游离的Sb占全部Sb的比例低于10%。所得产物经元素分析含氧量低于

1%。

将本例中的复合碳材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA12。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例13

工作电极活性材料的制备方法描述如下: 将 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于丙三醇乙二醇中形成0.1M的溶液。然后将平均粒度为25 μm 的MCMB2800加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中, 并同时高速搅拌。反应温度控制在0—3 $^{\circ}\text{C}$ 。最后, 黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗, 真空干燥后即得到表面沉积纳米Sn金属的碳复合材料样品, 干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为50%, 扫描电镜观测Sn的平均粒度为150nm, 游离的Sn占全部Sn的比例低于5%。所得产物经元素分析含氧量低于1%。

将本例中的复合碳材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA13。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例14

工作电极活性材料的制备方法描述如下: 将 SbCl_3 , InCl_3 按1:1的摩尔比混合后溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。然后将平均粒度为25 μm 的MCMB2800加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中, 并同时高速搅拌。反应温度控制在0—3 $^{\circ}\text{C}$ 。最后, 黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗, 真空干燥后即得到表面沉积纳米InSb金属的碳复合材料样品, 干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为30%, 扫描电镜观测InSb的平均粒度为60nm, 游离的InSb占全部InSb的比例低于5%。所得产物经元素分析含氧量低于1%。

将本例中的复合碳材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5,

其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA14。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例15

工作电极活性材料的制备方法描述如下: 将 SbCl_3 溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。然后将平均粒度为 $25\mu\text{m}$ 的MCMB2800加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按150%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中, 并同时高速搅拌。反应温度控制在 $0-3^\circ\text{C}$ 。最后, 黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗, 真空干燥后即得到表面沉积纳米SbZn/Sb合金[Sb与Zn的摩尔比为2:1]的碳复合材料样品, 干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为40%, 扫描电镜观测SbZn/Sb合金的平均粒度为80nm, 游离的SbZn/Sb合金占全部SbZn/Sb合金的比例低于5%。所得产物经元素分析含氧量低于4%。

将本例中的复合碳材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 $100\mu\text{m}$ 。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA15。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例16

工作电极活性材料的制备方法描述如下: 将 ZnCl_2 溶于丙三醇中形成0.05M的溶液。然后将平均粒度为 $25\mu\text{m}$ 的MCMB2800加入到上述溶液中搅拌均匀。将Mg粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中, 并同时高速搅拌。反应温度控制在 $0-3^\circ\text{C}$ 。最后, 黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗, 真空干燥后即得到表面沉积纳米金属Zn的碳复合材料样品, 干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为30%, 扫描电镜观测Zn的平均粒度为150nm, 游离的Zn占全部Zn的比例低于5%。元素分析测得产物化学式为 $\text{Zn}_{0.9}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_{0.03}$ 。

将本例中的复合碳材料, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约 $100\mu\text{m}$ 。烘干后复合碳粉, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA16。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

实施例17

工作电极活性材料的制备方法描述如下：将 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CuCl_2 按1:1的摩尔比混合后溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。然后将平均粒度为60 μm 的Coke 1200加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有Coke 1200的溶液中，并同时高速搅拌。反应温度控制在0—3 $^{\circ}\text{C}$ 。最后，黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗，真空干燥后即得到表面沉积纳米 Cu_6Sn_5 合金的碳复合材料样品，干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为30%，扫描电镜观测纳米合金的平均粒度为80nm，游离的纳米合金占全部纳米合金的比例低于5%。元素分析测得产物化学式为 $\text{Cu}_{0.4}\text{Sn}_{0.33}\text{Zn}_{0.20}\text{O}_{0.07}$ 。

将本例中的复合碳材料，碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷于铜箔衬底上，所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后复合碳粉，碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5，其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA17。

实验电池的其它材料，结构，组装及测试方法同实施例1，充放电数据列于表1中。

实施例18

工作电极活性材料的制备方法描述如下：将 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 SbCl_3 按2: 3的摩尔比混合后溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。然后将平均粒度为25 μm 的MCMB2800加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中，并同时高速搅拌。反应温度控制在0—3 $^{\circ}\text{C}$ 。最后，黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗，真空干燥后即得到表面沉积纳米金属或合金的碳复合材料样品，干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为35%，扫描电镜观测纳米合金的平均粒度为80nm，游离的纳米合金占全部纳米合金的比例低于5%。元素分析测得产物化学式为 $\text{Sn}_{0.35}\text{Sb}_{0.65}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{0.02}$ 。

将本例中的复合碳材料，碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料，均匀涂敷于铜箔衬底上，所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后复合碳粉，碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5，其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA18。

实验电池的其它材料，结构，组装及测试方法同实施例1，充放电数据列于表1中。

实施例19

工作电极活性材料的制备方法描述如下：将 InCl_3 溶于丙三醇中形成0.1M的溶液。然后将平均粒度为25 μm 的MCMB2800加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶

液中,并同时高速搅拌。反应温度控制在0—3°C。最后,黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗,真空干燥后即得到表面沉积纳米In金属的碳复合材料样品,干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为50%,扫描电镜观测纳米In金属的平均粒度为80nm,游离的纳米In金属占全部纳米In金属的比例低于5%。测得产物含氧量低于1%。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μ m。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA19。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

实施例20

工作电极活性材料的制备方法描述如下:将 SnCl_2 、 H_2O 、 FeCl_3 按2:1的摩尔比混合后溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。然后将平均粒度为60 μ m的Coke 1200加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中,并同时高速搅拌。反应温度控制在0—3°C。最后,黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗,真空干燥后即得到表面沉积纳米Sn/SnFe合金的碳复合材料样品,干燥后复合碳粉中纳米合金占复合材料的重量百分比为30%,扫描电镜观测纳米Sn/SnFe合金的平均粒度为100nm,游离的纳米Sn/SnFe合金占全部纳米Sn/SnFe合金的比例低于5%。元素分析测得产物化学式为 $\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_{0.05}$ 。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μ m。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA20。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

实施例21

工作电极活性材料的制备方法描述如下:将 BiCl_3 溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。然后将平均粒度为25 μ m的MCMB2800加入到上述溶液中搅拌均匀。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中,并同时高速搅拌。反应温度控制在0—3°C。最后,黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗,真空干燥后即得到表面沉积纳米Bi金属的碳复合材料样品,干燥后复合碳粉中纳米金属Bi占复合材料的重量百分比为30%,扫描电镜观测纳米金属Bi的平均粒度为100nm,游离的纳米金属Bi

占全部纳米金属Bi的比例低于5%。元素分析测得产物化学式为 $\text{Bi}_{0.98}\text{O}_{0.02}$ 。

将本例中的复合碳材料,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后复合碳粉,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为CNMA21。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

[比较实施例一]

类似于实施例1所述的合成方法,将 SbCl_3 和 $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按1:1的摩尔比混合后溶于乙二醇中形成0.5M的溶液。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入到含有MCMB2800的溶液中,并同时高速搅拌。反应温度控制在0 $^\circ\text{C}$ 。最后,黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗,真空干燥后即得到纳米SnSb合金样品。扫描电镜观测SnSb合金的平均粒度为70nm,所得产物经元素分析含氧量低于2%。

将本例中的纳米SnSb合金,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后纳米SnSb合金,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为SnSb。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

[比较实施例二]

类似于实施例1所述的合成方法,将 SbCl_3 溶于丙三醇中形成0.5M的溶液。将Zn粉按95%的计量比缓慢加入溶液中,并同时高速搅拌。反应温度控制在0 $^\circ\text{C}$ 。最后,黑色的沉淀过滤后用乙醇清洗,真空干燥后即得到纳米Sb金属样品。扫描电镜观测纳米Sb金属的平均粒度为100nm,所得产物经元素分析含氧量低于2%。

将本例中的纳米Sb金属,碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料,均匀涂敷于铜箔衬底上,所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后纳米Sb金属,碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90:5:5,其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为Sb。

实验电池的其它材料,结构,组装及测试方法同实施例1,充放电数据列于表1中。

[比较实施例三]

将MCMB2800, 碳黑与聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮溶液在常温常压下混合形成浆料, 均匀涂敷于铜箔衬底上, 所得的薄膜厚度约100 μm 。烘干后MCMB2800, 碳黑与聚偏氟乙烯重量百分比为90: 5: 5, 其余工作电极制备步骤同实施例1。工作电极编号为MCMB。

实验电池的其它材料, 结构, 组装及测试方法同实施例1, 充放电数据列于表1中。

表1:

| 以表面沉积纳米金属或合金的碳材料作为活性材料的工作电极的编号 | 表面沉积纳米金属或合金的碳材料的组成及其所占比例 | | | | | | 相应模拟电池的电化学性质 | | 相应实施例编号 |
|--------------------------------|--------------------------|-----------------|---|----------|--------------|--------------|--------------|----------|---------|
| | 复合材料中作为骨架的碳材料 | | 复合材料中的金属或合金 | | 附着合金占全部合金的比例 | 合金在材料中的重量百分比 | 可逆容量(毫安时/克) | 循环性参数(%) | |
| | 种类 | 平均粒度(μm) | 元素分析后的组成表达式 | 平均粒度(nm) | | | | | |
| CNMA1 | MCMB28 | 10 | $\text{Sn}_{0.27}\text{Sb}_{0.47}\text{O}_{0.04}$ | 60 | 95 | 10 | 330 | 88.99 | 1 |
| CNMA2 | MCMB28 | 6 | $\text{Sn}_{0.23}\text{Sb}_{0.46}\text{O}_{0.07}$ | 80 | 85 | 30 | 420 | 84.98 | 2 |
| CNMA3 | MCMB28 | 10 | $\text{Sn}_{0.29}\text{Sb}_{0.46}\text{O}_{0.01}$ | 200 | 90 | 70 | 668 | 70.92 | 3 |
| CNMA4 | MCMB28 | 1 | $\text{Sn}_{0.21}\text{Sb}_{0.47}\text{O}_{0.1}$ | 5 | 95 | 25 | 431 | 85.99 | 4 |
| CNMA5 | MCMB28 | 10 | $\text{Sn}_{0.28}\text{Sb}_{0.46}\text{O}_{0.07}$ | 100 | 90 | 40 | 510 | 73.96 | 5 |
| CNMA6 | MCMB28 | 10 | $\text{Sn}_{0.27}\text{Sb}_{0.28}\text{O}_{0.04}$ | 10 | 90 | 35 | 484 | 74.94 | 6 |
| CNMA7 | GPCF28 | 100 (L), 10 (D) | $\text{Sn}_{0.33}\text{Sb}_{0.8}\text{O}_{0.02}$ | 60 | 75 | 30 | 437 | 72.88 | 7 |
| CNMA8 | NG 911 | 38 | $\text{Sn}_{0.12}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_{0.01}$ | 100 | 50 | 40 | 482 | 76.94 | 8 |
| CNMA9 | Coke 1200 | 60 | $\text{Sn}_{0.28}\text{Sb}_{0.4}\text{O}_{0.01}$ | 90 | 90 | 35 | 366 | 76.98 | 9 |
| CNMA10 | PS 900 | 10 | $\text{Sn}_{0.29}\text{Sb}_{0.46}\text{O}_{0.07}$ | 60 | 85 | 40 | 610 | 70.91 | 10 |
| CNMA11 | PCG28 | 10 | $\text{Sn}_{0.281}\text{Sb}_{0.281}\text{O}_{0.01}$ | 50 | 90 | 30 | 458 | 75.95 | 11 |
| CNMA12 | MCMB28 | 10 | $\text{Sb}_{0.46}\text{O}_{0.01}$ | 80 | 90 | 70 | 552 | 65.85 | 12 |
| CNMA13 | MCMB28 | 25 | $\text{Sn}_{0.09}\text{O}_{0.01}$ | 150 | 95 | 50 | 647 | 90.85 | 13 |
| CNMA14 | MCMB28 | 25 | $\text{In}_{0.292}\text{Sb}_{0.461}\text{O}_{0.01}$ | 60 | 95 | 30 | 414 | 82.87 | 14 |
| CNMA15 | MCMB28 | 25 | $\text{Sb}_{0.46}\text{Zn}_{0.11}\text{O}_{0.04}$ | 80 | 95 | 40 | 422 | 78.90 | 15 |
| CNMA16 | MCMB28 | 25 | $\text{Zn}_{0.8}\text{Mg}_{0.07}\text{O}_{0.01}$ | 150 | 95 | 30 | 327 | 78.85 | 16 |
| CNMA17 | Coke 1200 | 60 | $\text{Cu}_{0.7}\text{Sn}_{0.13}\text{Zn}_{0.36}\text{O}_{0.07}$ | 80 | 95 | 30 | 277 | 70.80 | 17 |
| CNMA18 | MCMB28 | 25 | $\text{Sn}_{0.11}\text{Sb}_{0.41}\text{Zn}_{0.08}\text{O}_{0.02}$ | 80 | 95 | 35 | 454 | 78.95 | 18 |
| CNMA19 | MCMB28 | 25 | $\text{In}_{0.09}\text{O}_{0.01}$ | 100 | 95 | 50 | 500 | 70.88 | 19 |
| CNMA20 | MCMB28 | 25 | $\text{Sn}_{0.7}\text{Fe}_{0.21}\text{O}_{0.04}$ | 80 | 95 | 30 | 680 | 72.85 | 20 |
| CNMA21 | MCMB28 | 25 | $\text{Bi}_{0.99}\text{O}_{0.01}$ | 100 | 90 | 30 | 330 | 85.95 | 21 |
| SnSb | / | / | $\text{Sn}_{0.47}\text{Sb}_{0.46}\text{O}_{0.07}$ | 70 | / | / | 720 | 70.85 | 比1 |
| Sb | / | / | $\text{Sb}_{0.46}\text{O}_{0.01}$ | 100 | / | / | 620 | 65.75 | 比2 |
| MCMB | MCMB28 | 10 | / | / | / | / | 320 | 92.99 | 比3 |

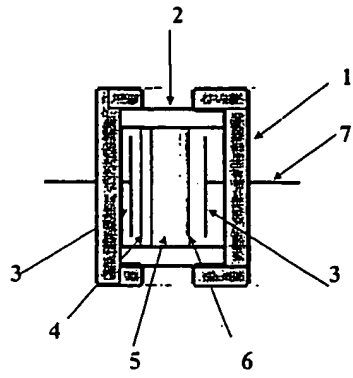


图1

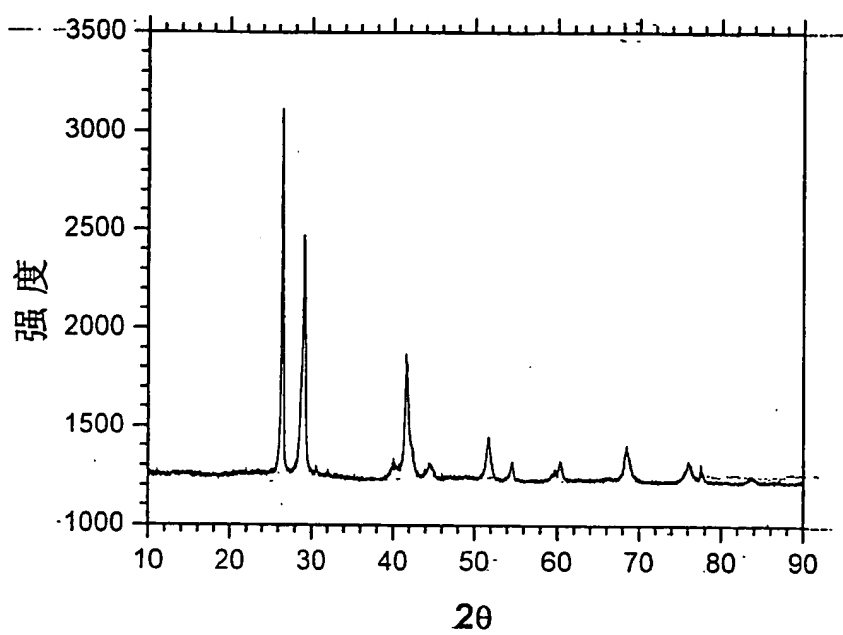
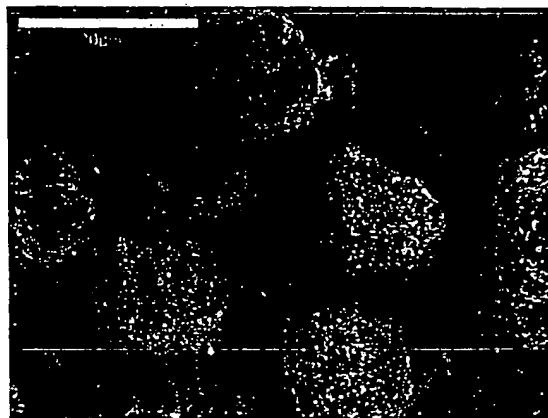
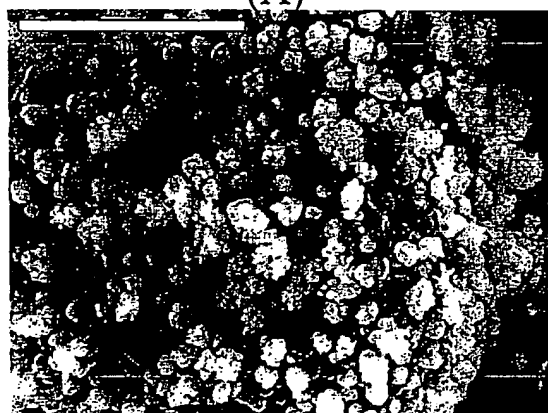


图2



(A)



(B)

图3

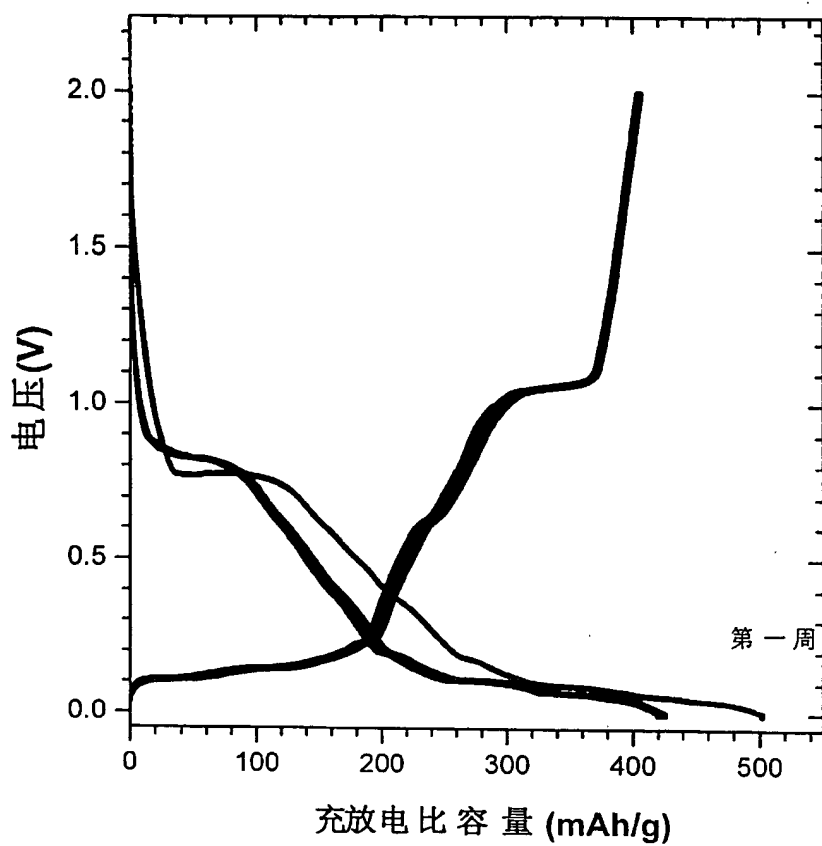


图4

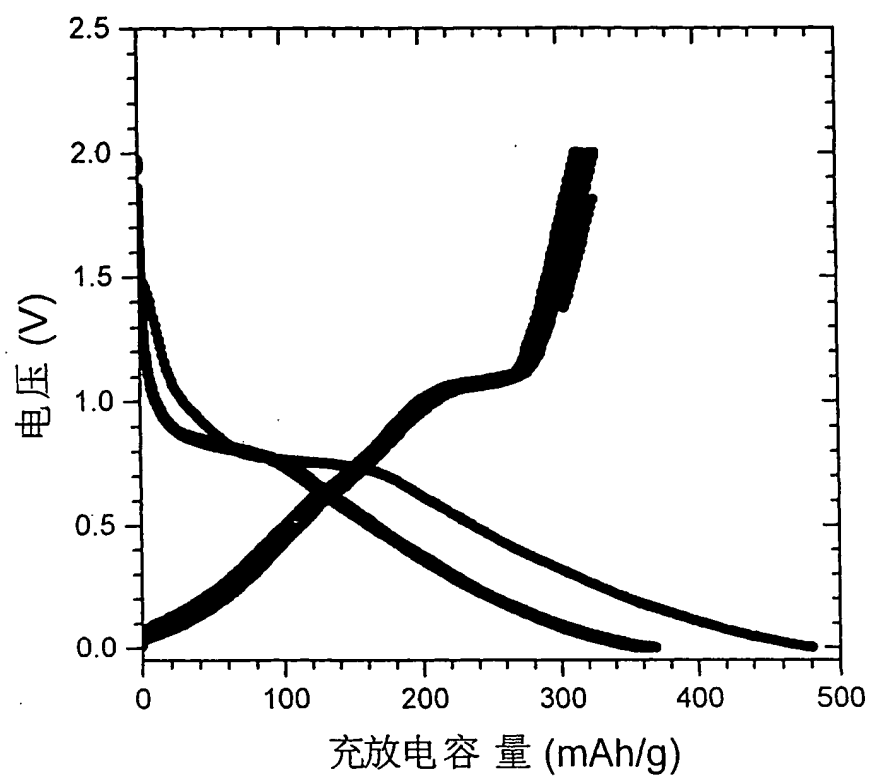


图5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.